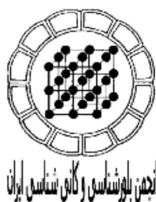
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و هشتم، شمارهٔ اول، بهار ۹۹، از صفحهٔ ۱۱۱ تا ۱۲۴



ویژگی‌های اُپتیکی و شیمی کانی فلوئوریت‌های رنگین از معادن استان مازندران و علل رنگ‌بندی آنها

عبدالحلیم مختومی[۱]، بهنام شفیعی بافتی*[۱]، رحیم لطفی اوریمی[۲]

۱- گروه زمین شناسی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

۲- گروه فیزیک دانشگاه گلستان، گرگان،ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۲/۲۸، نسخه نهایی: ۹۸/۴/۵)

چکیده: فلوئوریت‌های رنگین و بی‌رنگ از معادن استان مازندران به منظور دستیابی به علل رنگ‌بندی آنها به روش‌های طیف‌سنجی، پرتودهی گاما، گرمادهی و تجزیه شیمیایی بررسی شدند. همه فلوئوریت‌ها در ناحیه فرابنفش جذب نشان دادند اما در بخش مرئی، فلوئوریت بنفش پررنگ در ۵۶۰ نانومتر و فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ حدود ۴۳۳ نانومتر دارای نوار جذبی پهن بودند و انواع بی‌رنگ و سفید نوار جذبی نداشتند. پرتودهی فلوئوریت بی‌رنگ اولیه با پرتوی گاما افزون بر رنگین نمودن آنها، موجب ایجاد نوار جذبی در طیف مرئی شد. گرمادهی فلوئوریت‌های بنفش پررنگ موجب کاهش رنگ به صورتی کم‌رنگ و فلوئوریت بنفش کم‌رنگ به بی‌رنگ گردید. از نظر شیمیایی، فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ و بنفش پررنگ از بیشترین مقدار (۱) مجموع غلظت عناصر خاکی نادر (حدود ΣREEs=۲۰ppm، Y (۹ppm برای فلوئوریت قهوه‌ای و ۳٫۵ ppm برای فلوئوریت بنفش) و (۲) مجموع غلظت عناصر رادیواکتیو U و Th (۲٫۸ ppm برای فلوئوریت قهوه‌ای و ۷٫۹ ppm برای فلوئوریت بنفش) برخوردار بودند. برپایه این پژوهش، ناراستی‌های شبکه‌ای در ساختار فلوئوریت ناشی از واپاشی پرتوزاد اورانیوم و توریوم که مراکز رنگ را در شبکه بلوری فلوئوریت سبب می‌شوند به عنوان مهمترین عامل ایجاد رنگ در فلوئوریت‌های مورد بررسی معرفی شدند که با آزمایش‌های پرتودهی گاما و گرمادهی تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: *فلوئوریت؛ رنگ‌بندی؛ طیف جذبی؛ شیمی کانی.*

مقدمه

تنوع رنگی فلوئوریت‌ها از گذشته‌های دور موضوع بررسی‌های بلورشناسی، کانی‌شناسی، فیزیک و علوم وابسته بوده است و در مورد علت پیدایش رنگ‌های مختلف نظریه‌های متعددی مطرح شده است. مهمترین نظریه‌ها به حضور ناخالصی‌ها در فلوئوریت اشاره داشته است که اغلب جانشین کلسیم در ساختار فلوئوریت می‌شوند و از مهمترین آنها می‌توان به عناصر خاکی نادر اشاره کرد [۱]. بمباران رادیواکتیو در نتیجه واپاشی پرتوزای اورانیوم (U) و توریوم (Th) در فلوئوریت و ایجاد ناراستی‌های ساختاری در شبکه بلوری فلوئوریت از دیگر نظریه‌های مطرح شده در زمینه رنگ‌بندی فلوئوریت‌هاست [۲]. به نظر می‌رسد که نظریه به نسبت جدید مراکز رنگ (مراکز F, M, R) در ارتباط با رنگ فلوئوریت‌ها در بین پژوهشگران پرطرفدارترین نظریه باشد [۳،۲]. بررسی‌های اپتیکی متعدد بر فلوئوریت‌های طبیعی دارای رنگ‌های مختلف و یا بر فلوئوریت‌های رنگین مصنوعی با روش‌های طیف‌سنجی نوری نشان داده است که این فلوئوریت‌ها در گستره طول موج‌های مرئی نور طیف جذب، عبور، نشر و چگالی اپتیکی متفاوتی را به نمایش می‌گذارند و بر پایه طیف‌جذبی نوری، در مورد رنگ‌های متنوع فلوئوریت به نتایج زیر رسیده‌اند [۴-۶]:۱- رنگ ناشی از وجود مراکز الکترونی و انباشت آنها در بلورهای خالص مانند رنگ بنفش و آبی [۷]، ۲-رنگ ناشی از جذب

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۷۳۲۲۴۵۸۸۲، نمابر: ۰۱۷۳۲۲۴۵۹۶۷، پست الکترونیکی: b.shafiei@gu.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.1.8.8]

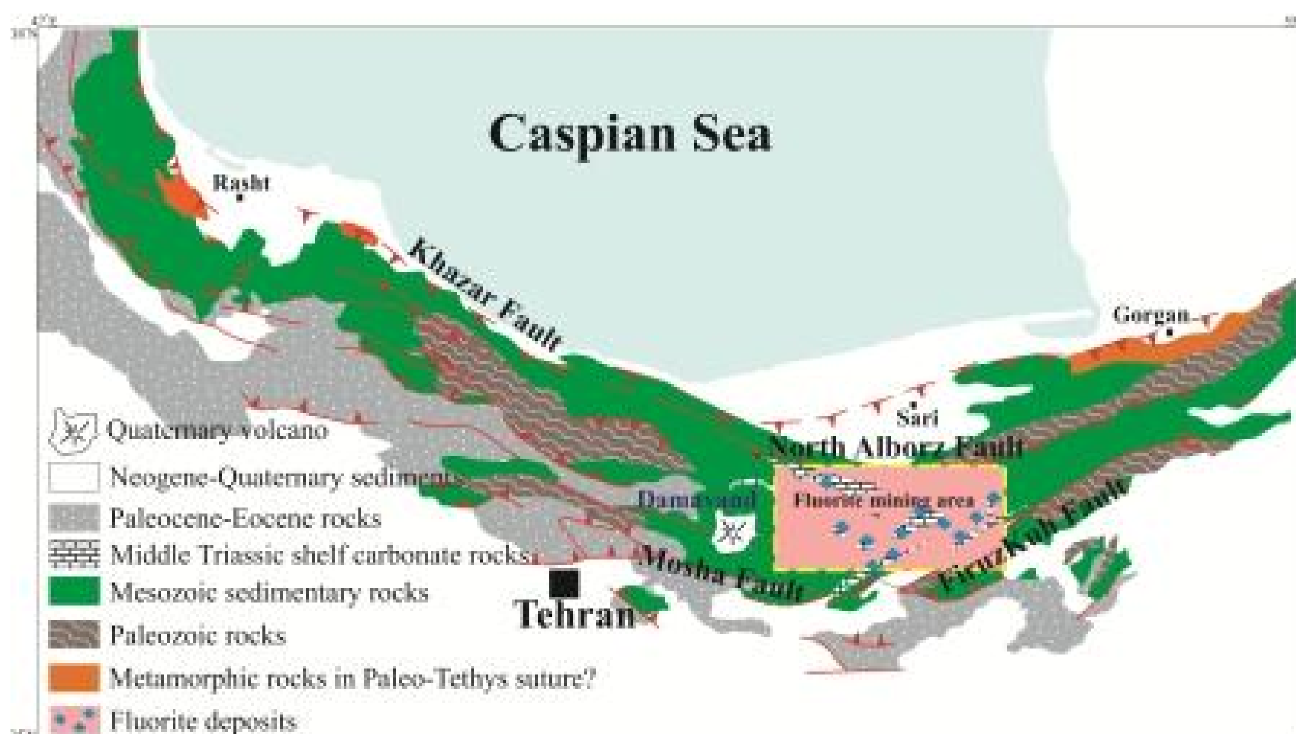
[DOI: 10.29252/ijcm.28.1.111]

کلسیم کلوئیدی مانند رنگ سبز، بنفش، آبی و ۳- رنگ ناشی از وجود هر دو پدیده جذب یون‌های ناخالصی و وجود حفره‌های الکترونی جفت نشده در فلوئوریت‌های زرد و قهوه‌ای. مراکز رنگ در فلوئوریت‌ها که مکان جذب نور در بلور هستند در واقع مراکز میکرونی یا نانومتری الکترون‌های گرفتار در بلور یا در نقایص موجود در آن هستند که معمولاً با ناخالصی‌های شیمیایی مانند عناصر خاکی نادر و سدیم و یا در اثر تابش پرتوهای پرانرژی UV و X ایجاد می‌شوند [۷]. دو مرکز F کنار هم در یک بلور یک مرکز M و سه مرکز F در کنار هم یک مرکز R را ایجاد می‌کنند که این مراکز اغلب به‌وسیله ویژگی‌های اپتیکی مجزایی مشخص می‌شوند [۸].

معادن فلوئوریت در استان مازندران دارای فلوئوریت‌هایی با رنگ‌های متنوع شامل بنفش تیره، بنفش، بنفش کم رنگ، زرد-قهوه‌ای، سفید، نباتی و بی‌رنگ است که تا کنون تنوع رنگی و دلایل رنگ‌بندی آنها بررسی نشده است. در این پژوهش بر پایه نتایج آزمایش‌های فیزیکی، شیمیایی و زمین‌شناسی، رنگ‌بندی فلوئوریت‌ها و مسائل مهمی چون تفاوت‌ها و شباهت‌های اُپتیکی بلورهای فلوئوریت با رنگ‌های مختلف، ارتباط بین رنگ فلوئوریت‌ها و مشخصه‌های اُپتیکی آنها، ارتباط بین رنگ‌بندی فلوئوریت‌ها و ناخالصی‌های شیمیایی موجود در ساختار آنها و ناراستی‌های شبکه‌ای ناشی از واپاشی پرتوزاد عناصر رادیواکتیو و علل احتمالی رنگ‌بندی فلوئوریت‌ها بررسی شده است.

روش پژوهش

برای انجام این پژوهش، تعداد ۲۰ نمونه از فلوئوریت‌های رنگین با رنگ‌های سفید، بنفش تیره، بنفش کم رنگ، قهوه‌ای کم‌رنگ، قهوه‌ای پررنگ و فلوئوریت بی‌رنگ و شفاف، از معادن فلوئوریت پاچی- میانا، کمرپشت و اراء در بخش مرکزی کوهزاد البرز در شرق استان مازندران برداشت شد (شکل ۱). به منظور طیف‌سنجی جذبی نمونه‌ها در گستره طول موج‌های فرابنفش - مرئی و نشری، در مجموع تعداد ۶ نمونه فلوئوریت خالص به رنگ‌های بنفش پررنگ، بنفش‌کم‌رنگ، قهوه‌ای پررنگ، قهوه‌ای‌کم‌رنگ، سفیدرنگ و بی‌رنگ به دقت و با استفاده از میکروسکوپ دو چشمی انتخاب شدند (شکل ۲). نمونه‌های خالص از فلوئوریت‌های رنگین و بی‌رنگ برداشت شده، پس از بُرش، سایش، صیقل و ریز صیقل، به صورت تیغه‌هایی با ضخامت حدود ۲ میلیمتر زیر میکروسکوپ بررسی شدند.



شکل ۱ موقعیت ناحیه معدنکاری فلوئوریت در نقشه زمین‌شناسی ساده شده کمربند کوهزادی البرز [۹،۱۰].

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.1.8.8]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.1.111]

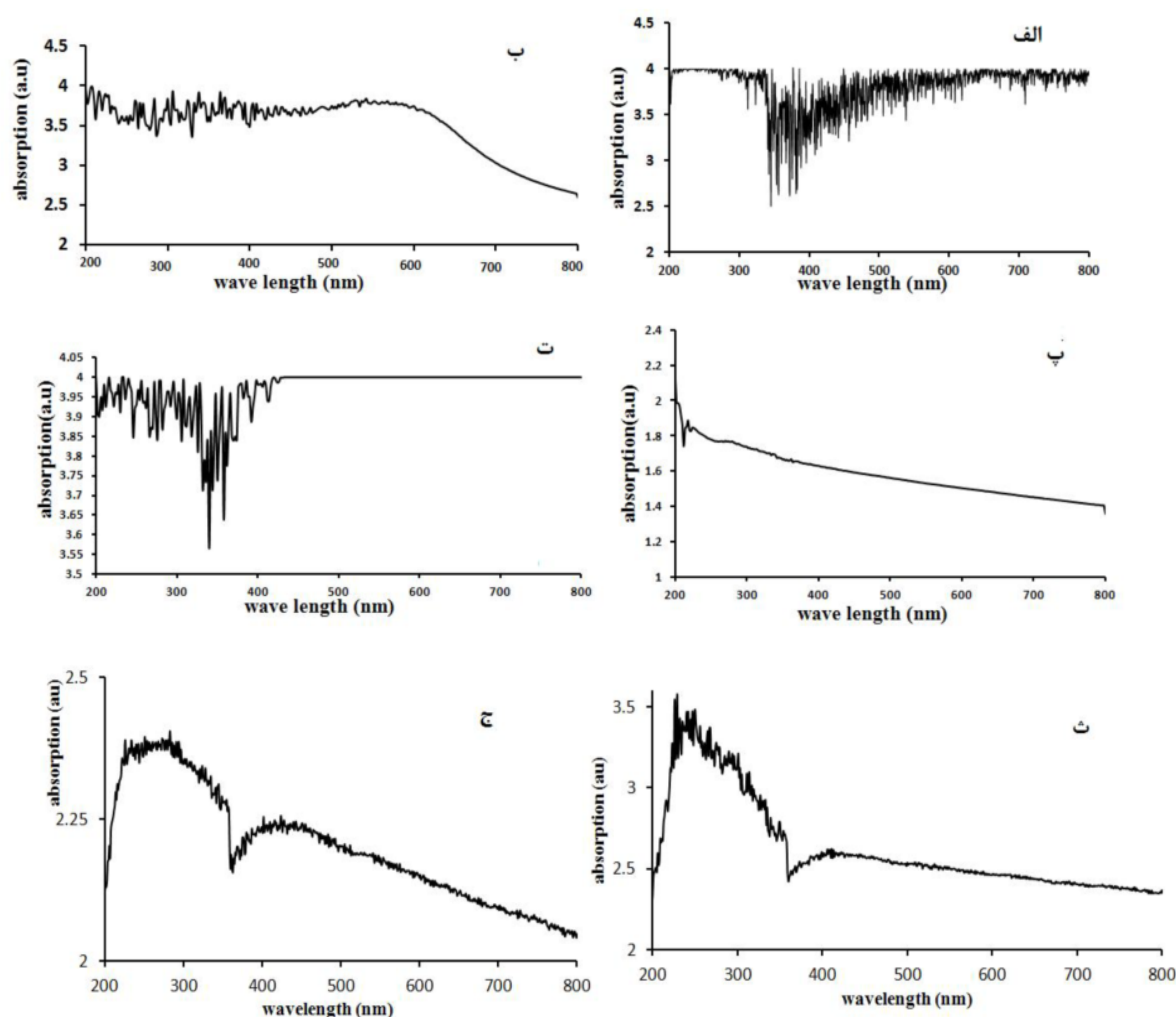


شکل ۲ انواع فلوئوریت‌های رنگی و بی‌رنگ مورد بررسی: الف- نمونه بی‌رنگ، ب- نمونه قهوه‌ای کم‌رنگ (کرم رنگ)، پ- نمونه‌سفیدرنگ (نباتی)، ت- نمونه بنفش کم‌رنگ، ث- نمونه بنفش تیره و ج- نمونه قهوه‌ای پررنگ.

دیده شد که به جز فلوئوریت‌های سفید رنگ که دارای میانبار-های باریت و انیدریت بودند، در بقیه نمونه‌ها میانبارهای میکروسکوپی از کانی‌های دیگر وجود ندارند. سپس طیف جذبی این تیغه با استفاده از طیف‌سنج جذبی فرابنفش-مرئی SHIMADZU مدل UV1800 در دانشگاه گلستان ثبت شد سپس، نمونه‌های خالص از فلوئوریت‌های مورد بررسی با هاون چینی خُرد و پودر شده و از محلول سوسپانسیون آنها طیف نشری تهیه شد. همچنین، برای دستیابی به شیمی کانی مقدار ۲ گرم پودر با اندازه ذرات ۲۰۰ میکرون از ۵ نمونه فلوئوریت-های رنگین به آزمایشگاه‌های شرکت Actlabs کانادا ارسال گردیدند نمونه‌ها با روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) برای عناصر فرعی و کمیاب با حد تشخیص ۰/۱ ppm برای عناصر واسط فلزی، غیرفلزی و شبه فلزات و حد تشخیص ۰/۰۱ppm برای عناصر خاکی نادر و عناصر رادیواکتیو تجزیه شیمیایی شدند. همچنین، تیغه‌های نازک (با ضخامت تقریبی ۳ میلیمتر) از ۲ نمونه فلوئوریت بی‌رنگ، شفاف و خالص در پژوهشکده کاربرد پرتوهای سازمان انرژی اتمی ایران با پرتوهای گاما با شدت‌های ۲ کیلوگری و ۸۸ کیلوگری پرتودهی شده و سپس از نمونه‌های پرتودیده طیف جذبی تهیه شد. گرمادهی قطعاتی از ۲ نمونه فلوئوریت خالص با رنگ‌های بنفش تیره و بنفش‌کم‌رنگ (یاسی) درون کوره مدل Paragone در آزمایشگاه فیزیک جامدات دانشکده علوم دانشگاه گلستان (با شیب ۲ درجه سانتیگراد در هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و سپس ثابت نگه داشتن دما به مدت ۲ ساعت در آن دما) از دیگر آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش برای پی بردن به علل رنگ‌بندی فلوئوریت‌ها بود.

بحث و بررسی

نتایج طیف‌سنجی‌جذبی فرابنفش-مرئی: همه نمونه‌های فلوئوریت مورد بررسی در ناحیه فرابنفش طیف امواج دارای جذب بودند که در فلوئوریت قهوه‌ای‌پررنگ و کرم‌رنگ شدت جذب نسبت به نمونه‌های دیگر (سفید، بی‌رنگ، بنفش پررنگ و بنفش‌کم‌رنگ) بیشتر بود (شکل ۳). فلوئوریت‌های بی‌رنگ و سفید در ناحیه مرئی طیف جذب ویژه‌ای را نشان ندادند (شکل‌های ۳ الف و پ). البته الگوی جذب آنها در بخش مرئی یکسان نبود. فلوئوریت بنفش پررنگ از طول موج ۵۱۰ تا ۵۸۰ نانومتر افزایش در جذب را نشان داد که بیشترین شدت جذب در ۵۶۰ نانومتر رخ داده بود (شکل ۳ ب). طیف جذبی فلوئوریت بنفش کم‌رنگ که بین ۴۲۵ تا ۴۵۰ نانومتر نسبت به سایر نقاط مرئی ضعیفتر بود (شکل ۳ ت). فلوئوریت‌های قهوه‌ای پررنگ و کرم‌رنگ در ۴۳۵ نانومتر بیشترین شدت جذب را داشتند؛ البته شدت جذب بود در فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ بیشتر بود (شکل‌های ۳ ث و ج).



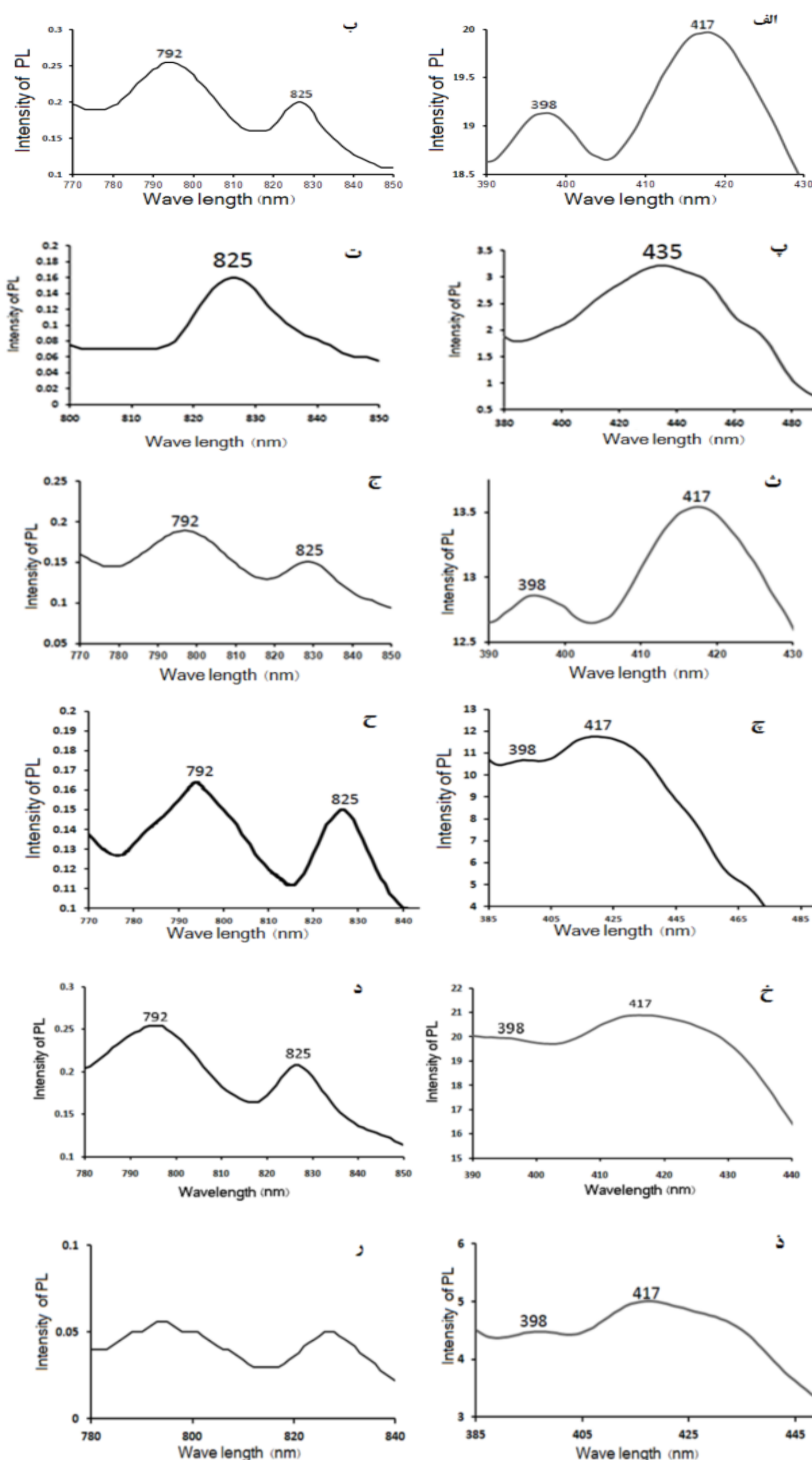
شکل۳ طیف‌های جذبی در گستره نورمرئی و فرابنفش برای فلوئوریت‌های بی‌رنگ و بارنگ طبیعی مورد بررسی: الف: نمونه سفید رنگ، ب: نمونه بنفش پررنگ، پ: نمونه بی‌رنگ، ت: نمونه بنفش کمرنگ (یاسی)، ث: نمونه قهوه‌ای پررنگ و ج: نمونه قهوه‌ای کمرنگ

نتایج آزمایش‌های نورافشانی: همه فلوئوریت‌های مورد بررسی جز فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ در چهار طول موج ۳۹۸، ۴۱۷، ۷۹۲ و ۸۲۵ نانومتر بیشترین نشر را نشان دادند (شکل۴). فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ در ۴۳۵ و ۸۲۵ نانومتر بیشترین نشر را داشتند (شکل۴). از نظر الگوی نشر در طول موج‌های ۳۹۸ و ۴۱۷ نانومتر هیچ تفاوتی در نمونه‌ها دیده نشد، اما در ۸۲۵ نانومتر، فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ بیشترین تفاوت را با سایر نمونه‌ها نشان داد (شکل ۴ ح).

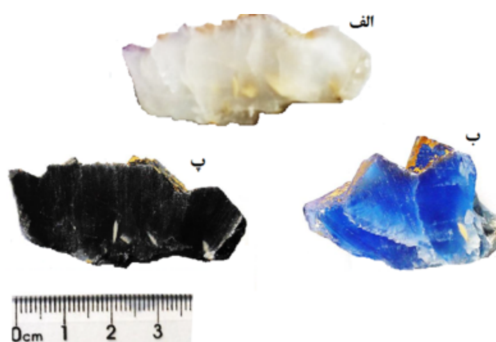
نتایج پرتودهی: تانوارن پرتوی گاما به فلوئوریت بی‌رنگ با شدت ۲٫۵ کیلوگری باعث تغییررنگ آن به آبی آسمانی و با شدت ۸۸کیلوگری موجب تغییر رنگ به خاکستری تیره شد (شکل ۵). طیف سنجی فلوئوریت بی‌رنگ پیش و پس از تانوارن پرتوی گاما نشان داد که برای نمونه‌ای که با شدت ۲٫۵ کیلوگری پرتودهی شده بود، در ناحیه فرابنفش نوارجذبی جدیدی با شدت بالا در حدود طول موج ۳۲۰ نانومتر به وجود آورد و در ناحیه مرئی نیز نوار جذبی بیشینه در ۶۰۰ نانومتر به وجود آمد (شکل‌های ۶ الف و ب). در طیف نمونه‌ای که با شدت ۸۸ کیلوگری پرتودهی شده بود نیز در ناحیه فرابنفش، نوار جذب قوی در ۳۲۰ نانومتر و در ناحیه مرئی نیز در ۵ نقطه‌ی ۴۰۴، ۵۱۰، ۵۷۲، ۶۲۸ و ۶۶۸ نانومتر نوارهای جذبی به‌وجود آمدند (شکل ۶ ج).

نتایج گرمادهی: فلوئوریت بنفش کم‌رنگ خالص (بدون میانبار-های میکروسکوپی از کانی‌های دیگر) در اثر گرمادهی رنگ خود را به‌طور کامل از دست داد و فلوئوریت بنفش پررنگ خالص نیز به‌رنگ صورتی کم‌رنگ درآمد (شکل ۷). طیف‌سنجی نمونه‌های گرما دیده نشان داد که فلوئوریت بنفش کم‌رنگ

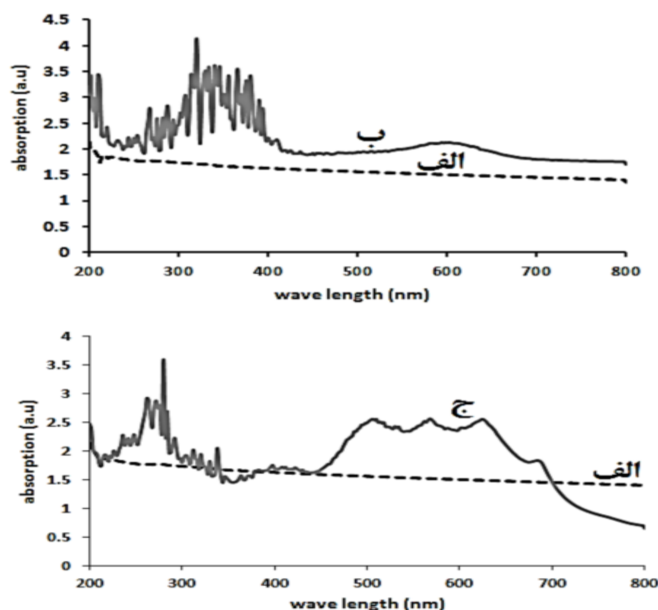
خالص پس از گرمادهی در همه نقاط طیف مرئی جذب یکسانی داشت و از شدت جذب نیز در تمام نقاط کاسته شد (شکل‌های ۸ پ- ت). جذب بیشینه در ۵۶۰ نانومتر برای فلوئوریت بنفش‌پررنگ نیز پس از گرمادهی به ۴۸۸ نانومتر تغییر مکان داد. افزون بر این، در شدت جذب نیز کاهش دیده شد (شکل های ۸ الف- ب).



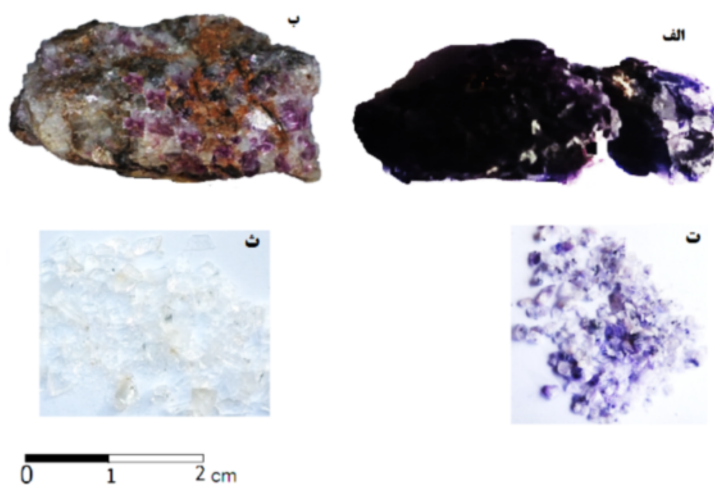
شکل۴ طیف نشری نورتابی نمونه‌های مختلف رنگی: الف و ب: نمونه‌ی سفید رنگ، پ و ت: نمونه‌ی قهوه‌ای پررنگ، ث و ج: نمونه‌ی بنفش پررنگ، چ و ح: نمونه‌ی قهوه‌ای کم‌رنگ، خ و د: نمونه‌ی بی‌رنگ، ذ و ر: نمونه‌ی بنفش کم‌رنگ.



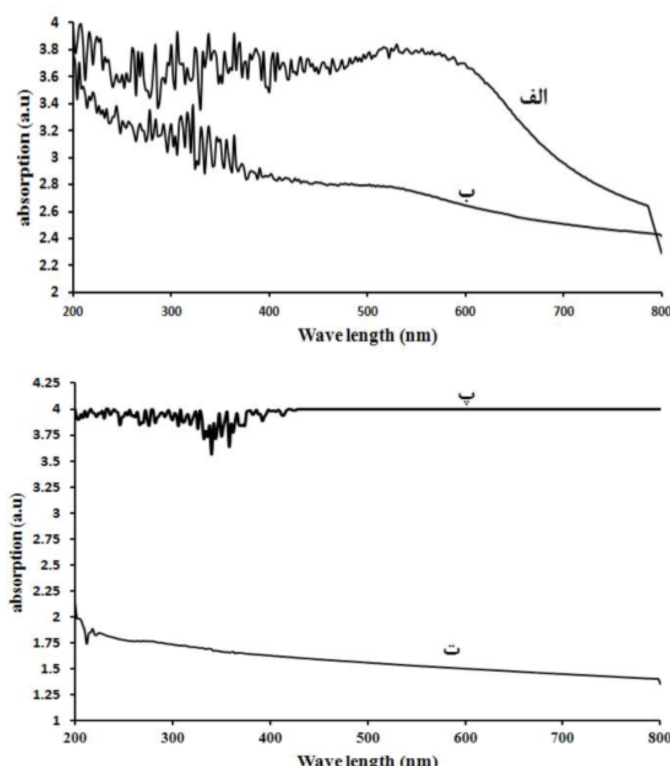
شکل۵ الف- نمونه بی‌رنگ پیش از پرتودهی. ب-قطعه‌ای از همان نمونه پس از پرتودهی با پرتوگاما با شدت ۲٫۵ کیلوگرمی که به رنگ آبی آسمانی درآمده است و پ-همان نمونه پس از پرتودهی گاما با شدت ۸۸ کیلوگری که به رنگ خاکستری تیره درآمده است.



شکل۶ نمودار تغییرات نوارهای جذبی پیش و پس از پرتودهی. الف- طیف مربوط به فلوئوریت بی‌رنگ پیش از تانوارن پرتوگاما. ب- طیف مربوط به نمونه آبی‌رنگ پس از پرتودهی با پرتو گاما با شدت ۲٫۵ کیلوگری. پ- طیف مربوط به نمونه‌ی خاکستری تیره پس از پرتودهی با پرتوگاما با شدت ۸۸کیلوگری.



شکل۷ الف- نمونه بنفش پررنگ پیش از گرمادهی. ب-همان نمونه پس از گرمادهی. پ-نمونه بنفش کم‌رنگ (یاسی) پیش از گرمادهی. ت- همان نمونه پس از گرمادهی.



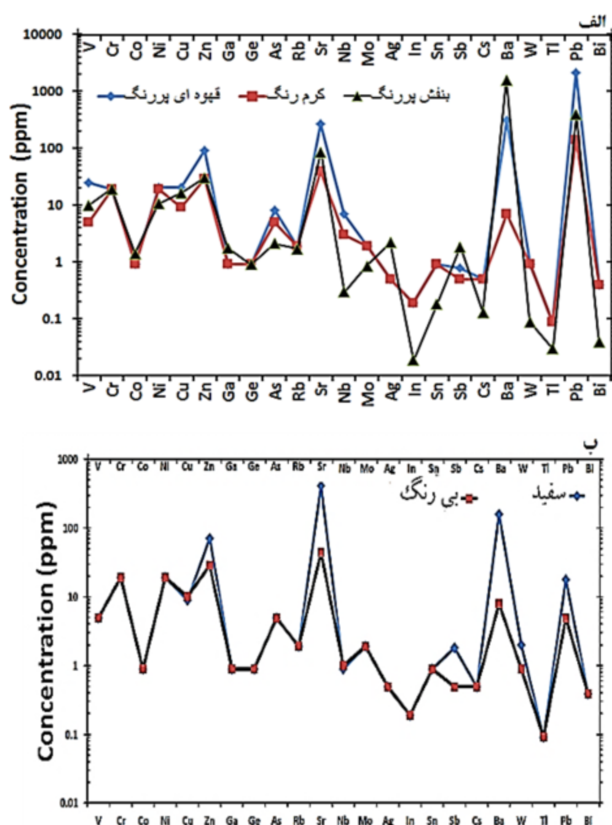
شکل۸ الف- طیف جذبی فلوئوریت بنفش پررنگ، ب- همان فلوئوریت پس از گرمادهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد که به رنگ صورتی کم‌رنگ درآمد، پ- فلوئوریت بنفش کم‌رنگ (یاسی)، ت- همان نمونه پس از گرمادهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد

نتایج تجزیه شیمیایی: نمونه‌های مورد بررسی دارای انواع ناخالصی‌های شیمیایی بیشتر با غلظت‌های عادی و کمتر غیرعادی از عناصر واسطه فلزی، غیرفلزی، شبه فلزات، عناصر خاکی نادر و رادیواکتیو بودند. عناصر خاکی نادر (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)، Y و عناصر واسط فلزی (V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Pb, Zn, Sn, W, Ag, Nb) در فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ بیشترین مجموع غلظت (۲۸۹۳٫۶۲ppm) و در فلوئوریت بی‌رنگ کمترین مجموع غلظت (۱۷۸٫۷۱ppm) را نشان دادند (جدول ۱، شکل‌های ۹ و ۱۰). در بین عناصر واسط فلزی، بیشترین غلظت برایPb در فلوئوریت قهوه‌ای پُررنگ (۲۰۷۰ppm)، برایBa در فلوئوریت بنفش پررنگ (۱۵۷۰ ppm) و برای Sr در فلوئوریت سفید رنگ (۴۱۲ppm) بدست آمد (شکل ۹). همچنین، Tl در همه نمونه‌ها کمترین غلظت را داراست (۰٫۰۹ppm - ۰٫۰۳؛ جدول ۱). اگرچه الگوی توزیع غلظت عناصر واسط فلزی در فلوئوریت‌های سفید و بی‌رنگ یکسان بود ولی بیشترین غلظت عناصر قلیایی خاکی Ba و Sr در فلوئوریت سفید (به ترتیب ۱۵۸ و ۴۱۲ppm) و کمترین آن در فلوئوریت بی‌رنگ (به ترتیب ۴۴ و ۸ ppm) بدست آمد (شکل ۹). الگوی توزیع عناصر خاکی نادر فلوئوریت‌های قهوه‌ای پررنگ و کم‌رنگ (یا کرم‌رنگ) کاملاً یکسان بوده و تنها تفاوت آنها در کمتر بودن غلظت عناصر خاکی نادر در فلوئوریت قهوه‌ای کم‌رنگ (کرم‌رنگ) است (شکل ۱۰ الف). از بین عناصر خاکی نادر، Ce در فلوئوریت بنفش پررنگ (۱۶٫۶ ppm) و قهوه‌ای پررنگ (۱۲٫۲ppm) بیشترین غلظت را داراست. Y در فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ بیشترین غلظت (از ۶ ppm در نوع کم‌رنگ تا ۹ppm در نوع قهوه‌ای پررنگ) را دارد (جدول۱ و شکل ۱۰). الگوی توزیع غلظت عناصر خاکی نادر در فلوئوریت-های سفید و بی‌رنگ کاملاً یکسان بود، حتی غلظت عناصر نیز جز در دو مورد Nd و Th تفاوتی با هم نداشتند (شکل۱۰ ب). همچنین غلظت عناصر رادیواکتیو U و Th در فلوئوریت بنفش پررنگ (۷٫۹ ppm) و در نمونه قهوه‌ای پررنگ (۲٫۸ ppm) بیشتر از سایر نمونه‌ها بوده است (شکل ۱۰ ت، جدول ۱).

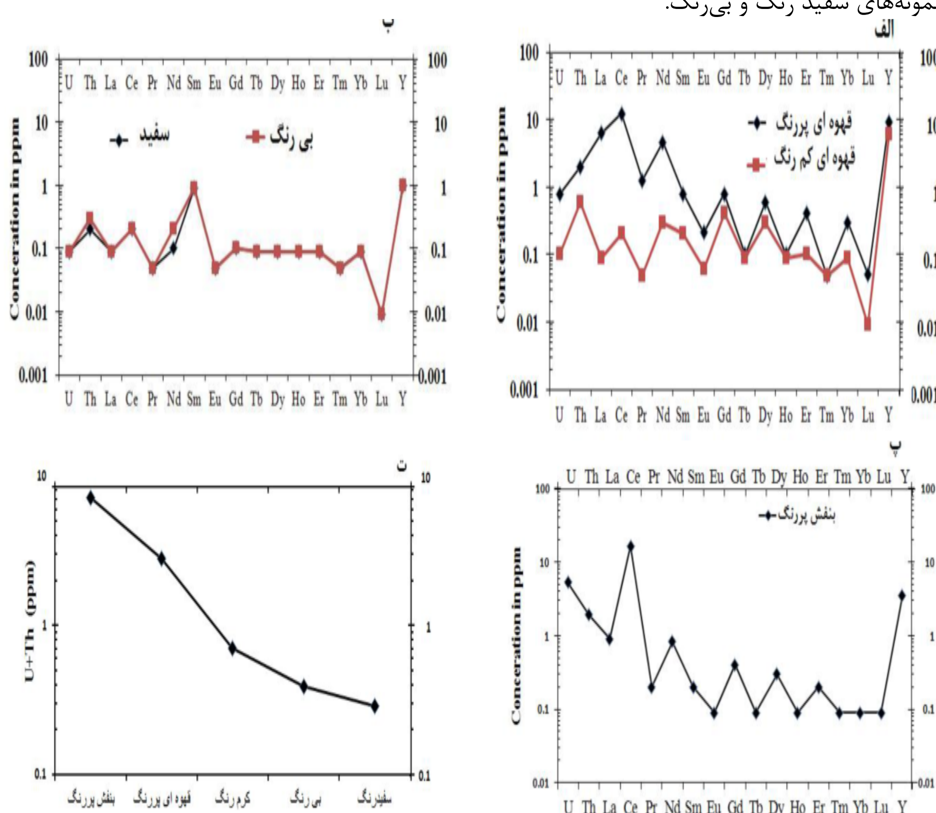
جدول۱ غلظت عناصر موجود در فلوئوریت بر حسب ppm.

بنفش پررنگ	سفید	بی‌رنگ	قهوه‌ای‌پررنگ	قهوه‌ای کم‌رنگ	عنصر
۱۰	۴/۹	۴/۹	۲۵	۴/۹	V
۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	Cr
۱/۴	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	Co
۱۰/۵	۱۹	۱۹	۲۰	۱۹	Ni
۱۶/۵	۹	۱۰	۲۰	۹	Cu
۳۰/۲	۷۰	۲۹	۹۰	۲۹	Zn
۱/۷۸	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	Ga
۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	Ge
۱/۲	۴/۹	۴/۹	۸	۹/۴	As
۱/۷	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۹	Rb
۸۴/۶	۴۱۲	۴۴	۲۶۸	۳۹	Sr
۳/۵	۱	۱	۹	۶	Y
۱۸/۹	۴/۹	۴/۹	۴۰	۱۰	Zr
۰/۳	۰/۹	۱	۷	۳	Nb
۰/۸۶	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۹	Mo
۱/۵۳	_	_	_	_	Na
۲/۲	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۴۹	Ag
۰/۰۱۹	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۱۹	In
۰/۱۸	۰/۹	۰/۹	۰/۹	۰/۹	Sn
۱/۸۵	۱/۸	۰/۴۹	۰/۸	۰/۴۹	Sb
۱۵۷۰	۱۵۸	۸	۳۱۰	۷	Ba
۰/۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۶/۳	۰/۰۹	La
۱۶/۶	۰/۲	۰/۲	۱۲/۲	۰/۲	Ce
۰/۲	۰/۰۴۹	۰/۰۴۹	۱/۲۷	۰/۰۴۹	Pr
۰/۸۳	۰/۱	۰/۲	۴/۶	۰/۳	Nd
۰/۲	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۸	۰/۲	Sm
۰/۰۹	۰/۰۴۹	۰/۰۴۹	۰/۲۱	۰/۰۶	Eu
۰/۴	۰/۱	۰/۱	۰/۸	۰/۴	Gd
۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	Tb
۰/۳	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۶	۰/۳	Dy
۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۱	۰/۰۹	Ho
۰/۲	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۴	۰/۱	Er
۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	Tm
۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۳	۰/۰۹	Yb
۰/۰۹	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۹	۰/۰۱	Lu
۰/۴	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۹	۰/۷	Hf
۰/۰۵	۰/۴	۰/۴	۰/۸	۰/۷	Ta
۰/۰۹	۲	۰/۹	۰/۹	۰/۹	W
۰/۰۳	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	Tl
۳۸۹	۱۸	۴/۹	۲۰۷۰	۱۳۷	Pb
۰/۰۴	۰/۳۹	۰/۳۹	۰/۳۹	۰/۳۹	Bi
۱/۹	۰/۲	۰/۳	۲	۰/۶	Th
۵/۳	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۸	۰/۱	U

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.1.8.8]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.1.111]



شکل۹ غلظت عناصر واسطه فلزی در فلوئوریت‌های رنگین و بی‌رنگ مورد بررسی: الف- نمونه‌های بنفش پررنگ، قهوه‌ای کم‌رنگ (یا کرم‌رنگ) و قهوه‌ای پررنگ. ب- نمونه‌های سفید رنگ و بی‌رنگ.



شکل۱۰ غلظت عناصر خاکی نادر به همراهY، U و Th. الف- در نمونه‌های قهوه‌ای پررنگ و کم‌رنگ (یا کرم رنگ)، ب- در نمونه‌های سفید رنگ و بی‌رنگ، پ- در نمونه بنفش رنگ. ت- مجموع غلظت U و Th در نمونه‌های مختلف رنگی.

برداشت

نتایج برآمده از طیف سنجی فرابنفش- مرئی نشان داد که همه انواع رنگی و بی‌رنگ فلوئوریت در ناحیه فرابنفش (۴۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر) جذب دارند، اما شدت جذب در آنها متغیر است و بیشترین شدت در فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ در ۲۳۰ نانومتر دیده می‌شود. فلوئوریت بنفش پررنگ در ۵۶۰ نانومتر و قهوه‌ای پررنگ در ۴۳۳ نانومتر دارای نوار جذب پهن هستند. گرمادهی نمونه‌ها تا دمای۴۰۰درجه سانتیگراد موجب تغییر رنگ و طیف جذبی فلوئوریت بنفش پررنگ از ۵۶۰ به ۴۸۸ نانومتر و برای بنفش کم‌رنگ موجب از بین رفتن کامل طیف جذبی وکاهش جذب شد. تانوارن پرتوی گاما به نمونه اولیه بی‌رنگ با شدت ۲٫۵ کیلوگری موجب ایجاد رنگ آبی آسمانی و نوار جذبی پهن در ۶۱۰ نانومتر گردید و گامای با شدت ۸۸ نانومتر نیز موجب ظهور ۵ نوار جذبی جدید در ۴۰۴، ۵۱۰، ۵۷۲، ۶۲۸ و ۶۶۸ نانومتر شد. تجزیه شیمیایی نمونه‌ها نشان داد که در فلوئوریت عناصر بسیاری به‌ویژه عناصر واسط فلزی و خاکی نادر جانشین شده‌اند. بطور کلی، نمونه‌های فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ و بنفش پررنگ از نظر عناصر خاکی نادر و عناصر واسط فلزی از بقیه نمونه‌ها غنی‌تر هستند. گفتنی است که فلوئوریت‌های بنفش رنگ کانسار فلوئوریت قهرآباد در غرب ایران نیز بیشترین غلظت عناصر خاکی نادر را در بین فلوئوریت رنگین این کانسار نشان داده‌اند [۱۱]. فلوئوریت قهوه‌ای کم‌رنگ (یا کرم‌رنگ) از نظر غلظت عناصر خاکی نادر و Y نسبت به نمونه‌های سفید و بی‌رنگ غنی‌تر است، در حالی‌که از نظر غلظت عناصر واسط فلزی پس از فلوئوریت سفید رنگ قرار دارد. فلوئوریت‌های سفید و بی‌رنگ از نظر غلظت عناصر خاکی نادر و Y یکسان هستند، اما از نظر عناصر واسطه فلزی تفاوت‌های چشمگیری دارند به طوری که فلوئوریت سفید رنگ غلظت بالاتری از عناصر واسطه را داراست و فلوئوریت بی‌رنگ در بین سایر نمونه‌ها ناخالصی کمتری دارد.

تاکنون نظریه‌ها و فرضیه‌های متعددی درباره علت رنگ‌بندی در فلوئوریت‌ها مطرح شده است، اما حضور ناخالصی‌های شیمیایی از جمله یون‌های فلزی به ویژه عناصر واسط فلزی و عناصر خاکی نادر بعنوان یکی از عوامل اصلی ایجاد رنگ در بسیاری از کانی‌ها معرفی شده است [۷-۱۲] (جدول ۲). در این پژوهش، رنگ‌های مشاهده شده برای فلوئوریت‌ها مستقل از غلظت عناصر خاکی نادر و عناصر واسط فلزی در آنها است؛ به جزء Y که غلظت آن با رنگ ایجاد شده هماهنگی دارد، در سایر موارد چنین ارتباطی دیده نمی‌شود. البته در فلوئوریت بنفش رنگ نیز غلظت Y قابل توجه است و باید رنگی از گروه رنگ‌های قهوه‌ای را پدید بیاورد، اما در عمل چنین نیست. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های گرمادهی و پرتودهی فلوئوریت‌ها که باعث تغییر رنگ و تغییر طیف جذبی قابل ملاحظه‌ای در آنها شد نیز در تایید عدم نقش ناخالصی‌های عنصری در کنترل رنگ فلوئوریت‌هاست. در آزمایش گرمادهی، فلوئوریت‌های بنفش‌پررنگ و کم‌رنگ بی‌آنکه عنصری به آنها اضافه یا کم شود تغییر رنگ دادند. افزون بر این، در آزمایش تانوارن پرتوی گاما، در حالی‌که هیچ عنصر واسط فلزی یا خاکی نادر به سیستم اضافه یا کم نشد، تغییر رنگ قابل توجهی به وجود آمد. بنابراین نمی‌توان حضور ناخالصی‌های عنصری در فلوئوریت‌ها را دلیل تنوع رنگ در فلوئوریت‌ها دانست. اگرچه بر پایه آنچه که تاکنون بیان شد نمی‌توان نقش مستقیمی برای یون‌های ناخالصی موجود در فلوئوریت‌ها در ایجاد نوارهای جذبی در نظر گرفت، اما آنها به طور غیرمستقیم در ایجاد رنگ‌ها تأثیرگذارند و بر این اساس به گروه‌های زیر تقسیم شده‌اند [۴]: الف- عناصر تک ظرفیتی به ویژه Na^{+} که به راحتی می‌توانند جانشین Ca^{2+} شبکه‌ی بلوری شوند. حضور این یون تشکیل مراکز رنگ را آسانتر می‌کند، ب- عناصر خاکی نادر با ظرفیت ۳ و Y^{3+} که به عنوان تله الکترون عمل‌کرده و ایجاد مراکز F را شدت می‌بخشند، پ- عناصر رادیواکتیو U و Th که با عمل واپاشی رادیواکتیو، پرتوهای پرقدرت جهت ایجاد تغییر در ساختار فلوئوریت را فراهم می‌آورند و ت- عنصر Ce که طی واکنش‌هایی موجب ایجاد مراکز رنگ زرد و قهوه ای O_3^{-} در بلور می‌شود.

جدول۲ رنگ مورد انتظار از حضور عناصر فرعی و کمیاب در فلوئوریت‌ها و غلظت میانگین این عناصر مذکور در فلوئوریت‌های رنگین مورد بررسی.

عنصر	رنگ ایجاد شده	مرجع	بنفش	سفید	بی‌رنگ	قهوه‌ای پررنگ	قهوه‌ای کم‌رنگ
V	سبز، آبی	[12]	۱۰	۴٫۹	۴٫۹	۲۵	۴٫۹
Cr	قرمز، سبز	[12]	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹	۱۹
Co	قرمز، آبی	[12]	۱٫۴	۰٫۹	۰٫۹	۰٫۹	۰٫۹
Cu	انواع رنگ آبی، سبز، فیروزه‌ای	[12]	۱۶٫۵	۹	۱۰	۲۰	۹
Ni	رنگ سبز	[12]	۱۰٫۵	۱۹	۱۹	۲۰	۱۹
Y	قهوه‌ای، نارنجی	[17]	۳٫۵	۱	۱	۹	۶
Sm	سبز، زرد متمایل به سبز	[17]	۰٫۲	۰٫۰۹	۰٫۰۹	۰٫۰۹	۰٫۰۹
Eu	زرد	[1]	۰٫۰۹	۰٫۰۴۹	۰٫۰۴۹	۰٫۲۱	۰٫۰۶

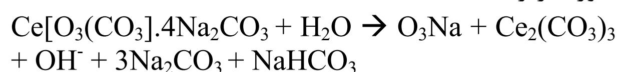
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.1.8.8]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.1.111]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.1.8.8]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.1.111]

نظریه مراکز F که برای توضیح رنگ هالیدهای قلیائی ارائه شده یکی دیگر از پرطرفدارترین نظریه ها در رابطه با رنگین بودن کانی‌هاست [۷-۱۳]. براساس این نظریه، رنگ به‌وسیله مراکزی به نام مرکز F به‌وجود می‌آید. در واقع، مرکز F یک تهی‌جای یون منفی همراه با یک الکترون مقید به آن است که این نقص بلوری از نوع فرانکل است و در آن آنیون یا کاتیون از جای خود خارج شده و به یون بین‌نشین تبدیل می‌شود [۸]. ثابت شده است که تعداد مراکز F با تعداد یون‌های بین‌نشین شده آنیونی برابر است [۱۳]. این نوع نقص بلوری در فلوئوریت‌ها از رانده شدن یون منفی فلوئورین از جایگاه خود به‌وجود می‌آید. این امر زمانی رخ می‌دهد که تابش‌های پرانرژی به بلور فلوئوریت برخورد کند و یا این که بلور در شرایطی که غلظت کلسیم زیاد است رشد یافته باشد. برای این که بلور از نظر بار الکتریکی خنثی بماند، باید یک الکترون یک جایگاه جای خالی را اشغال کند و یک مرکز رنگ الکترونی به‌وجود آید. الکترون جفت نشده در حالت برانگیخته خود است و می‌تواند منشأ رنگ و رخشانی باشد [۷-۱۴]. ثابت شده است که فلوئوریت‌ها همواره دارای مقدار کافی از عناصر رادیواکتیو U و Th برای ایجاد مرکز رنگ هستند [۱]. گفته شده است که گرچه غلظت مواد رادیواکتیو در فلوئوریت‌ها کم است، اما در مدت زمان طولانی زمین‌شناسی اثر خود را بر بلور می‌گذارد [۱۴]. وجود مراکز F در سایر هالیدهای قلیایی چون NaCl , KCl, RbCl و CsCl نیز گزارش شده است [۸]. افزون بر تابش‌های پرقدرت، عوامل دیگری نیز موجب تشدید و یا تسهیل ایجاد مراکز F می‌شوند که عبارتند از [۴]: (۱) عناصر خاکی نادر و Y : که به حالت سه ظرفیتی خود در بلور حضور دارند. آنها هنگام جانشینی با یون F^- بین‌نشین خنثی می‌شوند. REE^{3+} و Y^{3+} در ساختار بلور به عنوان تله الکترون عمل می‌کنند. بنابراین، اگر چنین بلوری تابش پرقدرت دریافت کند الکترون‌های تهی‌جای آنیونی را راحت‌تر از یون‌های Ca^{2+} به دام می‌اندازد. (۲) عناصر تک ظرفیتی به ویژه Na^+ که می‌تواند به راحتی جانشین Ca^{2+} شود. برای حفظ موازنه در بلور، به ازای هر یون Na^+ یک یون Ca^+ همراه با یک حفره ایجاد می‌شود که هریک از آنها با یک یون F^- خنثی می‌شوند. در این حال، یون دیگر مقید به کلسیم آزاد شده و به یون بین نشین تبدیل می‌شود. بنابراین حضور Na^+ پیدایش مرکز F را آسانتر می‌سازد. نتایج به‌دست آمده از فلوئوریت‌های مورد بررسی به خوبی با مدل ارائه شده توسط بیرسوی [۴] همخوانی دارد؛ این موارد به شرح زیر هستند: مجموع غلظت عناصر خاکی نادر و Y فلوئوریت بنفش پررنگ و قهوه‌ای پررنگ بیشتر از نمونه‌های بی‌رنگ و سفید است. این امر با تسهیل ایجاد مراکز F همخوانی دارد. در فلوئوریت بنفش پررنگ ضمن ایجاد جذب در ناحیه‌ی فرابنفش موجب نوار جذبی در ۵۸۰ نانومتر شده است (شکل ۱۱ الف). در مقایسه، مجموع غلظت U و Th در فلوئوریت بنفش تیره بیشتر از سایر نمونه‌هاست. غلظت بیشتر عناصر رادیواکتیو پیدایش مراکز رنگ در اثر تابش پرتوهای رادیواکتیو را تقویت می‌کند. آزمایش تانوارن پرتو گاما نظریه پیدایش مراکز F در اثر تابش‌های پرقدرت را به شدت تأیید می‌کند. از بین رفتن رنگ گرچه با نظریه‌ی کلسیم کلوئیدی همخوانی بیشتری دارد، اما با نظریه مراکز الکترونی رنگ نیز قابل توجیه است. فرض بر این است که در شرایط افزایش دما، الکترون‌های مرکز رنگ با دریافت انرژی محل خود را ترک کرده و موجب ازبین رفتن رنگ بلور می‌شوند. غیریکنواخت بودن توزیع رنگ و وجود پیوستگی بین بخش‌های بی‌رنگ و رنگین در بلور را می‌توان چنین توضیح داد که بلور در شرایط اولیه بی‌رنگ بوده و پس از دریافت پرتوهای رادیواکتیو طی دوره زمین‌شناسی، رنگ آن تغییر کرده است. براساس پژوهش-های انجام شده، مقدار کمی از عناصر رادیواکتیو توان ایجاد تغییر رنگ را دارد [۱] و رخداد آن را طی زمان زمین‌شناسی امکان پذیر می‌کند [۱۴].

نظریه‌های متعددی در مورد رنگ قهوه‌ای فلوئوریت ارائه شده است. سازگارترین نظریه با رنگ قهوه‌ای در برخی از نمونه‌های فلوئوریت این پژوهش، نظریه مراکز رنگ O_3^- برای فلوئوریت‌های منطقه معدنی کنتاکی- ایلینویز در ایالات متحده امریکاست [۱۵] که مشابه با فلوئوریت‌های مورد بررسی هستند [۱۶] و از منظر شیمی عناصر خاکی نادر و طیف‌های جذبی نیز شباهت‌های قابل ملاحظه دارند. سازوکار تشکیل این مراکز رنگ به این صورت است که چون فلوئوریت‌ها آماده پذیرش عناصر خاکی نادر هستند، بنابراین انواع مختلف یون‌های خاکی نادر در ساختار آن‌ها جایگزین می‌شوند. در بین عناصر خاکی نادر، Ce اهمیت ویژه‌ای در ایجاد مراکز رنگ دارد [۱۵-۱۷]. از طرفی، اکسیژن می‌تواند طی فرآیند آبکافت به‌راحتی وارد بلور شود. یون مولکولی O_3^- می‌تواند جانشین دو یون F^- در شبکه بلوری شود. توازن بار الکتریکی هنگام جانشینی O_3^- به وسیله

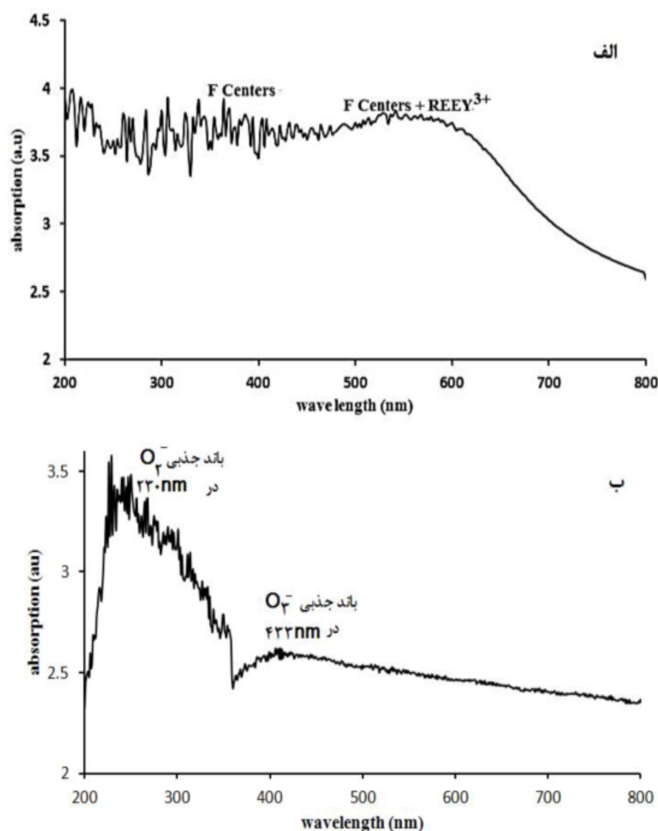
Na^{+} انجام می‌شود. واکنش شیمیایی که صورت می‌گیرد به صورت زیر است:



$$Ce[O_3(CO_3].4Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow O_3Na + Ce_2(CO_3)_3 + OH^- + 3Na_2CO_3 + NaHCO_3$$

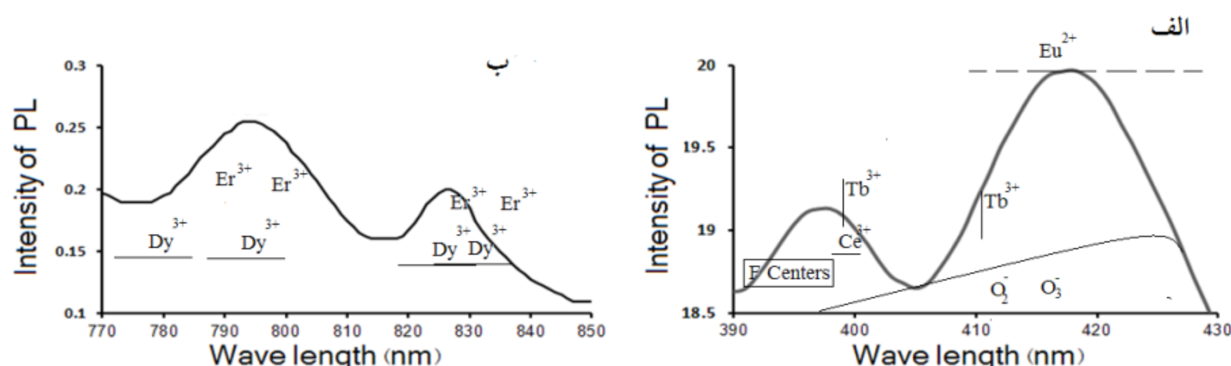
محلول‌های باقیمانده و ته‌نشین نشده دارای یون‌های کربنات و Ce^{3+} بوده که قادر به تشکیل کمپلکس پراکسیدی هستند. براساس واکنش بالا، پراکسید سریوم سیال در سطح بلور طی رشد تجزیه شده و Na^{+} و O_3^- را برجای می‌گذارد و در پی آن جانشین شدن O_3^- با دو یون F^- همسایه صورت می‌گیرد که بار الکتریکی آن با Na^{+} خنثی می‌شود. مرکز O_3^- در بلور ماندگار است. پس از تجزیه شدن پراکسید سریوم در سطح بلور Ce^{3+} به شکل ذرات کربناتی که نمی‌تواند به سادگی در ساختار فلوئوریت شرکت کنند در می‌آید. البته کربنات سریوم مانند یک کاتالیزور عمل کرده و تشکیل O_3^- را پیش می‌برد. انجام این واکنش نیاز به محیط احیایی دارد که نتایج بررسی‌ها وجود این شرایط را تأیید می‌کند [۱۵]. علت نوار جذبی ۴۳۳ نانومتر یون مولکولی O_3^- است. همچنین نوار جذبی قوی ۲۳۰ نانومتر در اثر O_2^- به وجود آمده است [۱۵] (شکل ۱۱ ب).

علت نورافشانی در فلوئوریت‌های مورد بررسی نیز در ظاهر ارتباط مستقیم با حضور عناصر خاکی نادر در فلوئوریت‌ها دارد. این یون‌ها به عنوان مراکز رخشانی عمل می‌کنند. مراکز F و Ce^{3+} رخشانی در ناحیه فرابنفش را به وجود آورده‌اند. یون‌های Eu^{2+}، O_2^- و O_3^- مهمترین عامل رخشانی در حدود ۴۱۷ نانومتر بوده و رخشانی ضعیف در ۷۹۲ و ۸۲۰ نانومتر نیز به حضور یون‌های سه ظرفیتی چون Dy^{3+} نسبت داده شده است [۵]. همه نمونه‌های مورد بررسی طیف‌های نوررخشانی پهنی را با چند نقطه اوج نشان می‌دهند. علت طیف‌های پیوسته و پهن وجود همه عناصر خاکی نادر در نمونه‌هاست. نقاط اوج در ۳۹۸ نانومتر به مرکز F و Ce^{3+} و در ۴۱۷ نانومتر به یون فعال کننده Eu^{2+} نسبت داده شده‌اند (شکل ۱۲ الف). نشر نوررخشانی ضعیف‌تر در طول موج‌های فروسرخ ۷۹۲ و ۸۲۵ نانومتر به حضور یون‌های فعال کننده Sm^{3+}، Er^{3+} و Dy^{3+} نسبت داده شده است (شکل ۱۲ ب).



شکل۱۱ الف- طیف جذبی فلوئوریت بنفش پررنگ. نوارهای جذبی ناحیه فرا بنفش در اثر مراکزF و بین ۵۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر به وسیله مراکز F همراه با یون‌های REE^{3+} یا Y^{3+} به وجود آمده‌اند. ب- طیف جذبی فلوئوریت قهوه‌ای رنگ که در ۲۳۳ نانومتر به حضور O_2^- و در ۴۳۳ نانومتر به مراکز O_3^- نسبت داده شده است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.1.8.8]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.1.111]



شکل ۱۲ طیف نشری به همراه یون‌های فعال کننده نوررخشانی: الف- بین طول موج‌های ۳۹۰ تا ۴۳۰ نانومتر و ب- بین ۷۷۰-۸۵۰ نانومتر.

از آنجا که انرژی امواج فروسرخ بسیار کم‌تر از پرتوهای فرابنفش و مرئی است، شدت نشر رخشانی آن‌ها نیز به مراتب پایین‌تر است. شدت رخشانی نمونه‌های مورد بررسی به صورت زیر بود: فلوئوریت قهوه‌ای< بنفش کم رنگ<کرم رنگ< بنفش تیره< سفید= بی‌رنگ. این در حالی است که مجموع غلظت عناصر خاکی نادر و Y نمونه‌ها رابطه‌ای بر عکس را نشان می‌دهد؛ یعنی فلوئوریت قهوه‌ای پررنگ و بنفش پررنگ بیشترین غلظت عناصر خاکی نادر را دارند. در توضیح علت این تفاوت باید به عامل بازدارندگی ناشی از تمرکز یا خود بازدارندگی اشاره کرد. چنانچه غلظت یون‌های فعال‌کننده بالا باشد، در اثر تداخل عمل آنها ویژگی بازدارندگی پدید می‌آید که این حالت بازدارندگی ناشی از انتقال انرژی بین یون‌های مشابه و کنار هم است [۱۸]. در بین نمونه‌های مورد بررسی، فلوئوریت‌های سفیدرنگ و بی‌رنگ کمترین مقدار غلظت عناصر خاکی نادر را دارند، در حالیکه غلظت Ba و Sr در نمونه سفیدرنگ بیشتر است. علت رنگ سفید فلوئوریت‌ها نیز پدیده ساده فیزیکی حضور میانبارهای جامد کانی‌های سفیدرنگ چون باریت و انیدریت در کانی بی‌رنگ و شفاف فلوئوریت است که ناشی از تشکیل فلوئوریت‌ها به صورت جانشینی کانی‌های سفیدرنگ باریت و انیدریت است [۱۹-۲۰].

مراجع

[1] Przibraum K., *"Color bands in fluorspar"*, Nature, 172 (1938) 860-861.

[2] Allen D., *"Variations in chemical and physical properties of fluorites"*, American mineralogist, 37 (1952) 910-930.

[3] Mackenzie K.J.D., Green J.M., *"The Cause of coloration in Derbyshire Blue John banded fluorite and other blue banded fluorites"*, Mineralogical magazine, 38 (1971) 470-459

[4] Birsoy R., *"Coloration of fluorites and problems related to their origin. New Mexico Institute of Mining and Technology"*, Socorro, New Mexico (1978).

[5] Sills J., Hausfeld S., Claub W., Pahl U., Lindner R., Reichling M., *"Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications"*, Journal of Applied Physics, 106(2009) 1091-1098

[6] Dill H.G.M., Webber B., *"Variation of color, structure and morphology of fluorite and the origin of hydrothermal F-Ba deposits at Nabburge-Wolsendorf, SE Germany"*, Neues Jahrbuch für Mineralogie 187 (2010) 113-132

[7] Nassau K., *"The origins of color in minerals"*, American Mineralogist, 63 (1978) 219-229.

[8] Kittle C., *"Introduction to solid state physics. 8th Edition"*, Jun Wily & Sons, Hand Book in solid state physics (2005).

[9] Allen M.B., Ghassemi M.R., Shahrabi M., Qorashi M., *"Accommodation of late Cenozoic oblique shortening in the Alborz range"*, northern Iran. Journal of Structural Geology 25 (2003) 659–672.

[10] Zanchi et al. Zanchi A., Zanchetta S., Garzanti E., Balini M., Berra F., Mattei M., Muttoni G., *"The Eo-Cimmerian (Late? Triassic) orogeny in North Iran. In South Caspian to Central Iran Basins (eds M.F. Brunet, M. Wilmsen, & J.W. Granath)"*, pp. 31-55. Geological Society of London, Special Publications no. 312 (2009).

[11] Alipour S., Abedini A., Talaie B., *"Geochemical characteristics of the Qahr-Abad fluorite deposit, southeast of Saqqez"*, western Iran. Arabian Journal of Geosciences, 8 (2015) 7309–7320.

[12] Rossman G.R., Fritsch E., *"An update on color in gems part1"*, Intruduction and colors caused by dispersed metal ions, 23 (1987) 126-139.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.1.8.8]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.1.111]

[13] Gorlich P., *"The color center absorption of X-ray colored alkaline earth fluoride crystals*", Solid State Physics, 25: 93-103.

[14] Nassau K., *"The origin of color in gems and minerals*", Gems & Gemology, 15 (1975) 4-43.

[15] Trinkler M., Monecke T., Thomas R., *"Constrains on the genesis of yellow fluorite in hydrothermal barite-fluorite veins of the erzebirge, eastern Germany: evidence from optical absorbtion spectroscopy REEs data, and fluid-inclusion investigations*", The Canadian Mineralogist, 43 (2005) 883-898.

[16] Mehraban Z., Shafiei B., Shamanian G.H., *"REEs geochemistry in fluorite deposits of Elika Formation (East of Mazandaran Province)*", Journal of Economic Geology, 8: 201-221 (in Persian with English abstract) (2016).

[17] Bill H., Calas G., *"Color centers, associated Rare Earth Ions and origin of Coloration in natural fluorites"*, Physics and Chemistry of Minerals, 3 (1978) 117-131.

[18] Tarashchan A.N., Waychunas G., *"Interpretation of luminescence spectra in terms of band theory and crystal field theory.Sensitization and quenching photo luminescence, radio luminescence, and chathodo luminescence*", In: Advanced mineralogy 2, Berlin, springer Verlag, (1995) 124-35.

[19] Zabihitabar Sh., Shafiei B., *"Mineralogy and mode occurrence of sulfides, sulfates and carbonates at fluorite mines in East of Mazandaran province*", Journal of Geology of Iran, 33 (2015) 62-78 (in Persian with English abstract).

[20] Nabeiloo F., Shafiei B., Amini A., *"Diagenetic and post-diagenetic fabrics in Kamarposht fluorite mine (east of Mazandaran province): Explaining and genetic interpretation*", Journal of Economic Geology, 9 (2017) 483 - 507 (in Persian with English abstract).